

15 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

22 Date de dépôt..... 2 juillet 1971, à 15 h 57 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 21 février 1972.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 17-3-1972.

51 Classification internationale (Int. Cl.).. C 11 d 3/00//B 67 c 1/00; C 02 b 5/00.

71 Déposant : ATLAS CHEMICAL INDUSTRIES, INC. Constituée selon les lois de l'État de Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire : Langner Parry, 7, rue de la Paix, Paris (2).

54 Composition de séquestrants.

72 Invention de : Thomas Franklin Rutledge.

33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 juillet 1970, n. 52.088 au nom de Thomas Franklin Rutledge.*

Cette invention concerne des compositions de séquestrant .

Elle concerne plus particulièrement des compositions de séquestrant contenant un acide ou un sel soluble dans l'eau de cet acide qui est un acide dicarboxylique polyhydroxylé ayant de 5 5 à 8 atomes de carbone ou un cétoacide monocarboxylique polyhydroxylé.

Le nettoyage industriel de bouteilles par des industries exigeant la remise en état de la verrerie repose sur l'emploi d'une solution caustique forte suivie d'un rinçage. Ces méthodes 10 de lavage sont généralement satisfaisantes pourvu qu'on s'arrange à empêcher la précipitation de sels de calcium, de magnésium, d'aluminium, de fer et d'autres constituants métalliques insolubles. En l'absence de ces mesures, les sels métalliques insolubles sont précipités sous forme de dépôts tant sur les 15 verres que sur les machines à laver. Ainsi, on emploie normalement des séquestrants combinés aux solutions caustiques pour empêcher la précipitation de sels métalliques insolubles.

On utilise largement les acides polyhydroxylés tels que l'acide gluconique pour séquestrer les ions calcium dans les 20 solutions basiques. Les formulations de détergent utilisées pour le lavage des bouteilles contiennent fréquemment de l'acide gluconique (gluconate de sodium dans le milieu basique). L'acide gluconique est un bon séquestrant des ions calcium, mais il n'est de loin pas aussi bon que l'acide alpha-cétogluconique et les 25 acides polycarboxyliques polyhydroxylés tels que l'acide saccharique et l'acide mucique. Toutefois ces acides plus efficaces sont considérablement plus coûteux que l'acide gluconique.

On a maintenant découvert selon la présente invention que certains mélanges de séquestrants présentent de façon tout à fait 30 inattendue un comportement amélioré ou synergique en ce qui concerne la séquestration des ions calcium dans les solutions basiques. On a maintenant découvert que des mélanges contenant une quantité mineure d'un séquestrant puissant et une quantité majeure d'un séquestrant relativement faible sont en fait 35 réellement aussi efficaces que le séquestrant puissant tout seul. Ainsi on peut maintenant fabriquer d'excellents séquestrants en utilisant un mélange d'une quantité majeure d'au moins un séquestrant relativement faible et d'une quantité mineure d'au moins un séquestrant plus puissant. Ainsi un mélange d'acide gluconique 40 et d'une quantité mineure d'acide saccharique est presque aussi

efficace que l'acide saccharique pur seul pour séquestrer les ions calcium. Il s'agit là de la première observation connue de synergisme dans les mélanges de séquestrants organiques.

Les nouvelles compositions de la présente invention

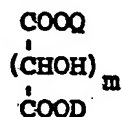
5 comprennent un mélange de :

- (1) un composé choisi dans le groupe constitué par l'acide citrique, l'acide tartrique, les acides monocarboxyliques polyhydroxylés contenant de 6 à 8 atomes de carbone, et les sels desdits acides solubles dans l'eau, et
  - 10 (2) un composé choisi dans le groupe constitué par les acides dicarboxyliques polyhydroxylés contenant de 5 à 8 atomes de carbone, les cétoacides monocarboxyliques polyhydroxylés contenant de 6 à 8 atomes de carbone, et les sels solubles dans l'eau desdits acides.
- 15 Parmi les exemples d'acides monocarboxyliques polyhydroxylés qu'on peut utiliser dans les compositions de cette invention, citons l'acide gluconique, l'acide gulonique, l'acide glucoheptanoïque, et l'acide glucooctanoïque. Une classe préférée d'acides monocarboxyliques polyhydroxylés et de leurs sels solubles dans
- 20 l'eau, qu'on peut utiliser comme constituants des compositions séquestrantes de cette invention, comprend les composés caractérisés par la formule générale suivante :



dans laquelle n est un entier de 4 à 6 et X est l'hydrogène ou un cation.

- Parmi les exemples d'acides dicarboxyliques polyhydroxylés qu'on peut utiliser dans les compositions de cette invention,
- 30 citons l'acide arabotrihydroxyglutarique, l'acide saccharique, l'acide mucique, l'acide allomucique, l'acide talomucique, l'acide 2,3,4,5,6-pentahydroxy-heptanedioïque, et l'acide 2,3,4,5,6,7-heptahydroxyoctanedioïque. Une classe préférée d'acides dicarboxyliques polyhydroxylés et de leurs sels solubles
- 35 dans l'eau qu'on peut utiliser comme constituant de la composition séquestrante de cette invention comprend les composés caractérisés par la formule générale suivante :



dans laquelle m est 3 ou 4 et Q et D sont indépendamment l'hydrogène ou un cation.

Parmi les exemples de cétoacides monocarboxyliques polyhydroxylés, citons l'acide 2-cétogulonique, l'acide 2-cétogluconique, 5 l'acide 5-cétogluconique, l'acide 2-cétoglucoheptanoïque, l'acide 3-cétogluconique, l'acide 4-cétogluconique, l'acide 3-cétogulonique, et l'acide 4-cétogulonique. Un cétoacide préféré est l'acide 2-cétogluconique.

Etant donné le fait que les compositions séquestrantes de 10 cette invention sont normalement utilisées en combinaison avec des solutions caustiques fortes, il importe peu qu'on emploie les séquestrants sous la forme d'acide libre ou sous la forme de sel. Ainsi, on peut employer les composés (1) et (2) décrits ci-dessus sous la forme d'acide libre ou sous la forme de sel 15 soluble dans l'eau. Parmi les exemples de ces sels, citons les sels de métaux alcalins et les sels d'ammonium. Une classe préférée de sels comprend les sels de sodium et les sels de potassium.

Les quantités de composés (1) et (2) décrits ci-dessus qu'on 20 peut employer dans les compositions séquestrantes de cette invention peuvent varier dans une large gamme et dépendent quelque peu de la combinaison spécifique de séquestrants utilisés, du prix du séquestrant, et du système particulier dans lequel on emploie la composition séquestrante. En général, le rapport pondéral du 25 composé (1) au composé (2) n'est pas supérieur à environ 100 et est au moins d'environ 0,05, et de préférence d'au moins environ 1. Un rapport pondéral particulièrement préféré du composé (1) au composé (2) est d'environ 2 à environ 10.

Une composition préférée de cette invention comprend un 30 mélange d'environ 75 parties en poids d'acide gluconique ou d'un sel soluble dans l'eau de cet acide, et d'environ 25 parties en poids d'acide saccharique ou d'un sel soluble dans l'eau de cet acide.

Afin que les hommes de l'art puissent mieux comprendre la 35 mise en oeuvre de la présente invention, on va donner les exemples suivants. Ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration et toute énumération spécifique de détails donnés ici ne doit pas être interprétée comme une limitation du cadre de cette invention. Toutes les parties et pourcentages sont exprimés en poids sauf 40 spécifications contraires.

- Dans les exemples suivants, l'aptitude à séquestrer l'ion calcium que présentent les diverses compositions est déterminée par titrage de 0,2 gramme de l'agent actif par une solution d'acétate de calcium à 1% et une solution caustique à 3% selon
- 5 une version modifiée d'un essai décrit par Mehlretter et al., Industrial Engineering Chemistry, 45, 2782 (1953). On prépare une solution de réserve à 2% du séquestrant, et on dilue 10 ml de cette solution de réserve avec 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 6% et 2 ml d'une solution d'oxalate de sodium à 2%.
- 10 On agite mécaniquement la solution diluée, et on ajoute une solution d'acétate de calcium titrée à 1% par l'intermédiaire d'une seringue fixée à une pompe de seringue à vitesse constante jusqu'à ce qu'on observe un léger trouble dans la solution. La quantité d'ion calcium ajoutée est une mesure du pouvoir
- 15 séquestrant que possède le séquestrant essayé. On attribue arbitrairement au gluconate de sodium, étalon de l'industrie, un indice séquestrant de l'ion calcium de 1,00. Le pouvoir séquestrant de l'ion calcium que possèdent les autres séquestrants est calculé en se basant sur le gluconate de sodium. Ainsi le
- 20 saccharate disodique a un indice de 2,72 qui indique que le saccharate disodique est 2,72 fois plus efficace que le gluconate de sodium. Le pouvoir séquestrant de l'ion calcium calculé est déterminé par addition du pouvoir séquestrant de l'ion calcium théorique de chaque constituant de la composition séquestrante.
- 25 On obtient par exemple le pouvoir séquestrant de l'ion calcium calculé que possède un mélange de 0,1 partie d'acide saccharique et de 0,1 partie d'acide gluconique en ajoutant la moitié du pouvoir séquestrant de 0,2 partie d'acide saccharique et la moitié du pouvoir séquestrant de 0,2 partie d'acide gluconique ( $2,72/2 +$
- 30  $1,00/2 = 1,86$ ). On obtient l'indice de synergisme en soustrayant le pouvoir séquestrant de l'ion calcium calculé du pouvoir séquestrant de l'ion calcium observé ( $2,47 - 1,86 = +0,61$ ). Les résultats obtenus sont indiqués sur les tableaux suivants.

TABLEAU I

pouvoir séquestrant des ions calcium que possèdent le saccharate de sodium, le gluconate de sodium et leurs mélanges

Pourcentage de saccharate de sodium	100	75	60	50	30	25	15	10	5	0
Pourcentage de gluconate de sodium	0	25	40	50	70	75	85	90	95	100
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium (Gluconate = 1,0)	2,72	2,61	2,47	2,47	2,72	2,72	1,83	1,75	1,19	1,00
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium (calculé)		2,29	2,03	1,86	1,52	1,43	1,26	1,17	1,09	
Indice de synergisme		+0,32	+0,44	+0,61	+1,21	+1,32	+0,57	+0,58	+0,10	

TABLEAU II

Pouvoir séquestrant des ions calcium que possèdent le 2-cétogulonate de sodium, le gluconate de sodium et leurs mélanges

<u>Pourcentage de 2-cétogulonate</u>	100	30	25	15	0
<u>Pourcentage de gluconate</u>	0	70	75	85	100
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium (gluconate = 1,0)	2,35	1,72	1,86	1,95	1,00
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium, calculé		1,42	1,35	1,27	
Indice de synergisme		+0,30	+0,51	+0,68	

TABLEAU III

Pouvoir séquestrant des ions calcium que possèdent le mucate de sodium, le tartrate de sodium et de potassium et leurs mélanges

Pourcentage de mucate de sodium	100	40	20	15	10	0
Pourcentage de tartrate de KNa	0	60	80	85	90	100
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium (Gluconate = 1,00)	2,82	2,20	1,88	1,88	1,40	1,25
Pouvoir séquestrant de l'ion calcium, calculé		1,88	1,56	1,48		
Indice de synergisme		+0,32	+0,32	+0,40		

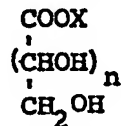


On peut utiliser les compositions séquestrantes de cette invention selon l'une des nombreuses manières connues de la technique d'utilisation de séquestrants. On peut par exemple utiliser les compositions de séquestrant seules ou combinées 5 à des agents de mouillage, des surfactifs, des adjuvants pour détergents, des compositions de détergents, et d'autres ingrédients qu'on utilise dans la technique en combinaison avec les séquestrants.

Quoique cette invention ait été décrite avec référence aux séquestrants et à des mélanges spécifiques de séquestrants, 10 il est bien entendu que de nombreux autres séquestrants et mélanges de séquestrants peuvent être substitués aux séquestrants décrits.

REVENDICATIONS

1. Une composition de séquestrant contenant un acide carboxylique polyhydroxylé qui est un acide dicarboxylique polyhydroxylé ayant de 5 à 8 atomes de carbone, ou un cétoacide monocarboxylique polyhydroxylé ayant de 6 à 8 atomes de carbone, ou un sel soluble dans l'eau dudit acide, caractérisé par le fait qu'elle contient un second acide qui est l'acide citrique, l'acide tartrique, ou un acide monocarboxylique polyhydroxylé contenant de 6 à 8 atomes de carbone, ou un sel soluble dans l'eau dudit acide.
2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport pondéral du second acide à l'acide polyhydroxylé est au moins égal à un.
3. Une composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le rapport est de 2 à 10.
4. Une composition selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée par le fait que l'acide monocarboxylique polyhydroxylé a la formule:








- dans laquelle n est de 4 à 6 et dans laquelle X est l'hydrogène ou un cation.
5. Une composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le second acide est l'acide gluconique ou un sel soluble dans l'eau de cet acide.

**Cosmetic and/or dermatological use of a composition containing at least one oxidation-sensitive hydrophilic active stabilised by at least one polymer or copolymer of maleic anhydride****Publication number:** EP1374849**Publication date:** 2004-01-02**Inventor:** BIATRY BRUNO (FR)**Applicant:** OREAL (FR)**Classification:**

**- International:** A61K8/00; A61K8/02; A61K8/06; A61K8/11; A61K8/30; A61K8/31; A61K8/33; A61K8/34; A61K8/35; A61K8/36; A61K8/365; A61K8/368; A61K8/37; A61K8/40; A61K8/41; A61K8/42; A61K8/44; A61K8/46; A61K8/49; A61K8/55; A61K8/58; A61K8/60; A61K8/63; A61K8/67; A61K8/68; A61K8/72; A61K8/73; A61K8/81; A61K8/92; A61K8/96; A61K8/97; A61K8/98; A61K31/375; A61K45/00; A61K47/32; A61P17/00; A61P17/16; A61P39/06; A61P43/00; A61Q5/00; A61Q5/08; A61Q19/00; A61Q19/02; A61Q19/08; C07D307/62; A61K47/32; A61K8/00; A61K8/02; A61K8/04; A61K8/11; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/92; A61K8/96; A61K31/375; A61K45/00; A61P17/00; A61P39/00; A61P43/00; A61Q5/00; A61Q5/08; A61Q19/00; A61Q19/02; A61Q19/08; C07D307/00; (IPC1-7): A61K7/48; A61K7/00; A61K7/06



**- European:** A61K8/11C; A61K8/34F; A61K8/49H; A61K8/67H; A61K8/81M; A61K8/81R4; A61Q5/08; A61Q19/00; A61Q19/02; A61Q19/08

**Application number:** EP20030291008 20030424**Priority number(s):** FR20020007638 20020620**Also published as:**

 EP1374853 (A1)  
 EP1374852 (A1)  
 EP1374851 (A1)  
 EP1374850 (A1)  
 JP2004067677 (A)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 US6103267  
 FR2816316  
 EP0815847  
 EP0380367  
 EP1151741

more &gt;&gt;

**Report a data error here****Abstract of EP1374849**

In a cosmetic composition containing an aqueous phase, a combination of at least one oxidation sensitive hydrophilic active principle (a) and at least one maleic anhydride copolymer (b) are used as depigmenting agents. (a) Is ascorbic acid or its derivatives. (b) Comprises at least one maleic anhydride comonomers and at least one of e.g. vinyl acetate, vinyl alcohol or styrene. In a cosmetic composition containing an aqueous phase, a combination of at least one oxidation sensitive hydrophilic active principle (a) and at least one maleic anhydride copolymer (b) are used as depigmenting agents. (a) Is ascorbic acid or its derivatives. (b) Comprises at least one maleic anhydride comonomers and at least one of vinyl acetate, vinyl alcohol, vinyl alcohol, vinyl pyrrolidone, olefins containing 2-20C atoms or styrene.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 374 849 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**02.01.2004 Bulletin 2004/01**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/48, A61K 7/00,  
A61K 7/06**

(21) Numéro de dépôt: **03291008.5**

(22) Date de dépôt: **24.04.2003**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK**

(72) Inventeur: **Blatry, Bruno**  
**94300 Vincennes (FR)**

(74) Mandataire: **Renard, Emmanuelle**  
**L'OREAL - D.I.P.I.**  
**25-29 Quai Aulagnier**  
**92600 Asnières (FR)**

(30) Priorité: **20.06.2002 FR 0207638**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(54) **Utilisation cosmétique et/ou dermatologique d'une composition contenant au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation stabilisé par au moins un copolymère d'anhydride maléique**

(57) L'invention se rapporte à l'utilisation cosmétique et/ou dermatologique d'une composition pour dépigmenter et/ou blanchir la peau et/ou les poils et/ou les cheveux, ladite composition contenant au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et au moins un copolymère d'anhydride maléique comportant un ou plusieurs co-mono-

mère anhydride maléique et un ou plusieurs co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbones et le styrène, dans un milieu physiologiquement acceptable comprenant une phase aqueuse.

## Description

**[0001]** La présente invention se rapporte à l'utilisation cosmétique et/ou dermatologique d'une composition contenant au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation et au moins un copolymère d'anhydride maléique, dans un milieu physiologiquement acceptable comprenant une phase aqueuse.

**[0002]** Il est connu d'introduire dans des compositions cosmétiques divers actifs destinés à apporter des traitements spécifiques à la peau et/ou aux cheveux. Toutefois, certains de ces actifs présentent l'inconvénient d'être instables en milieu aqueux et de se dégrader facilement au contact de l'eau, en particulier à cause de phénomènes d'oxydation. Ils perdent ainsi rapidement leur activité au cours du temps et cette instabilité va à l'encontre de l'efficacité recherchée.

**[0003]** On cherche ainsi depuis longtemps à formuler l'acide ascorbique ou vitamine C, du fait de ses nombreuses propriétés bénéfiques. En particulier, l'acide ascorbique stimule la synthèse du tissu conjonctif et notamment du collagène, renforce les défenses du tissu cutané contre les agressions extérieures telles que les rayonnements ultraviolets et la pollution, compense la déficience en vitamine E de la peau, dépigmente la peau et possède une fonction anti-radicaux libres. Ces deux dernières propriétés en font un excellent candidat comme actif cosmétique ou dermatologique pour lutter contre le vieillissement de la peau ou prévenir celui-ci. Malheureusement, en raison de sa structure chimique (d'alpha-cétolactone), l'acide ascorbique est très sensible à certains paramètres de l'environnement et notamment aux phénomènes d'oxydation. Il s'ensuit donc une dégradation rapide de l'acide ascorbique formulé en présence de ces paramètres, et plus particulièrement en présence d'oxygène, de lumière, d'ions métalliques, en fonction de la température, ou encore dans certaines conditions de pH (Pharm. Acta. Helv., 1969, 44, 611-667 ; STP Pharma, 1985, 4, 281-286).

**[0004]** Plusieurs solutions ont donc été envisagées dans l'art antérieur pour diminuer et/ou retarder la dégradation de l'acide ascorbique.

**[0005]** Il a ainsi été proposé d'utiliser l'acide ascorbique sous forme de dérivé chimique (ascorbyl phosphate de magnésium, ou esters d'acides gras et d'acide ascorbique), mais la biodisponibilité de ces dérivés est très faible (J. Am. Acad. Dermatol., 1996, 34, 29-33).

**[0006]** L'instabilité de l'acide ascorbique vis à vis de l'oxygène a pu être améliorée en utilisant des conditionnements particuliers comme des bi-compartiments sous atmosphère inerte tels que décrits dans le brevet US-5,935,584, ou bien encore par l'utilisation d'émulsions à deux phases dont l'une est constituée d'une poudre sèche contenant l'acide ascorbique et la seconde d'une phase liquide. Le mélange des deux phases doit s'effectuer au moment de l'utilisation (WO98/43598). Ces solutions présentent des inconvénients au niveau du coût et de la complexité des fabrications ainsi que des contraintes importantes au niveau de l'utilisation.

**[0007]** Une autre solution proposée dans l'art antérieur consiste à utiliser des glycols ou des polyols en forte concentration afin de diminuer la solubilité de l'oxygène dans la formulation, protégeant ainsi l'acide ascorbique (WO-96/24325, EP 0 755 674, US-5,981,578). Les polyols peuvent éventuellement être incorporés dans des liposomes comme décrit dans le brevet US-6,020,367. Mais ces solutions présentent l'inconvénient de conduire à des formulations collantes dont la cosméticité est difficile à améliorer. Par ailleurs la présence d'une forte concentration de ces composés peut provoquer des phénomènes d'irritation.

**[0008]** L'acide ascorbique peut également être formulé dans des milieux anhydres tels que les silicones (US-6,194,452) qui sont capables de créer une barrière anhydre autour de l'acide ascorbique. Un inconvénient majeur de telles solutions résulte du manque de fraîcheur à l'application.

**[0009]** Il subsiste donc le besoin d'une composition utilisable notamment dans le domaine cosmétique, dans laquelle un actif hydrophile et instable en milieu oxydant est stabilisé, qui soit confortable lors de l'application, qui ne provoque aucune irritation de la peau après application, et qui soit compatible avec les contraintes d'une mise en oeuvre industrielle de son procédé de fabrication.

**[0010]** L'activité de l'acide ascorbique ou de ses dérivés sur la pigmentation est connue depuis de nombreuses années. Différents mécanismes ont été décrits pour expliquer leur effet sur la réduction de la mélanogénèse. L'effet inhibiteur de la tyrosinase a été mis en évidence pour l'acide ascorbique (J. Soc. Cosmet. Chem., 42, 1991, p. 361-368). Certains de ses esters sont utilisés depuis quelques années dans les traitements dépigmentants : c'est le cas de l'ascorbyl phosphate de magnésium et de l'ascorbyl glucoside. Plus récemment une étude a montré que l'ascorbyl phosphate de magnésium pouvait diminuer la dendricité des mélanocytes (Pigment. Cell. Res., 13, 2000, p. 89-98 et p. 190-192).

**[0011]** Le but de la présente invention est de proposer une composition contenant un actif sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés, présentant de bonnes propriétés cosmétiques, tant au niveau du toucher qu'au niveau de la tolérance, dont la conservation dans le temps ne demande pas de précautions particulières, et qui conserve le pouvoir dépigmentant et/ou blanchissant de l'actif.

**[0012]** La Demanderesse a découvert, de manière fortuite, que l'utilisation de copolymères d'anhydride maléique dans des compositions dont la phase aqueuse renferme un actif sensible à l'oxydation, tel que l'acide ascorbique, permettait d'atteindre le but précité.

[0013] A la connaissance de la demanderesse, de tels polymères comportant des unités d'anhydride maléique n'ont jamais été associés à des actifs hydrophiles sensibles aux dégradations par oxydation dans le but d'améliorer leur stabilité. Ceci est vrai en particulier dans le cas de l'acide ascorbique.

[0014] La présente invention a donc pour objet l'utilisation cosmétique et/ou dermatologique d'une composition pour dépigmenter et/ou blanchir la peau et/ou les poils et/ou les cheveux, ladite composition contenant au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et au moins un copolymère d'anhydride maléique dans un milieu physiologiquement acceptable comprenant une phase aqueuse. Le copolymère est présent en quantité suffisante pour stabiliser ledit actif hydrophile sensible à l'oxydation. De préférence, l'actif sensible à l'oxydation et le copolymère sont tous deux dans la phase aqueuse.

[0015] L'utilisation d'une telle composition présente de plus l'avantage d'agir à la fois en inhibant la tyrosinase, diminuant ainsi la mélanogénèse, et également en inhibant la dendricité des mélanocytes. L'effet dépigmentant ainsi obtenu est bien supérieur à celui obtenu, par exemple, avec l'acide ascorbique seul qui agit uniquement au niveau de la mélanogénèse.

[0016] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une association constituée d'au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et d'au moins un copolymère d'anhydride maléique dans une composition cosmétique comprenant une phase aqueuse, en tant qu'agent dépigmentant.

[0017] Un autre aspect de l'invention concerne l'utilisation d'au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et d'au moins un copolymère d'anhydride maléique pour la préparation d'une composition dermatologique comprenant une phase aqueuse, destinée à dépigmenter la peau et/ou les poils et/ou les cheveux.

[0018] Selon l'invention, par actif hydrophile on entend un composé ayant une solubilité dans l'eau d'au moins 0,25 % à température ambiante (25°C).

[0019] Selon l'invention, par actif hydrophile *sensible à l'oxydation* on entend tout actif d'origine naturelle ou synthétique susceptible de subir une dégradation par un mécanisme d'oxydation. Ce phénomène d'oxydation peut avoir plusieurs causes, en particulier la présence d'oxygène, de lumière, d'ions métalliques, une température élevée, ou encore certaines conditions de pH.

[0020] Parmi les dérivés de l'acide ascorbique, on peut citer à titre d'exemple et de façon non limitative: les sels ou les esters, en particulier le 5,6-di-O-diméthylsilylascorbate (vendu par la Sté Exsymol sous la référence PRO-AA), le sel de potassium du di- $\alpha$ -tocopheryl-di-ascorbyl-phosphate (vendu par la Sté Senju Pharmaceutical sous la référence SEPIVITAL EPC), l'ascorbyl phosphate de magnésium, l'ascorbyl phosphate de sodium (vendu par la Sté Roche sous la référence Stay-C 50) et l'ascorbyl glucoside (vendu par la société Hayashibara).

[0021] Dans un aspect particulièrement avantageux, l'actif hydrophile sensible à l'oxydation est l'acide ascorbique.

[0022] Selon l'invention, par copolymère d'anhydride maléique, on entend tout polymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs co-monomères anhydride maléique et d'un ou plusieurs co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbones comme l'octadécène, l'éthylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'isooctylène, et le styrène, les co-monomères anhydride maléique étant optionnellement hydrolysés, partiellement ou totalement. De préférence on utilisera des polymères hydrophiles, c'est à dire des polymères ayant une solubilité dans l'eau supérieure ou égale à 2 g/l.

[0023] Des copolymères convenant plus particulièrement à la mise en oeuvre de l'invention sont des copolymères obtenus par copolymérisation d'une ou plusieurs unités anhydride maléique et dont les unités anhydride maléiques sont sous forme hydrolysée, et préférentiellement sous forme de sels alcalins, par exemple sous forme de sels d'ammonium, de sodium, de potassium ou de lithium.

[0024] Dans un aspect avantageux de l'invention, le copolymère possède une fraction molaire en unité anhydride maléique comprise entre 0,1 et 1, et plus préférentiellement entre 0,4 et 0,9.

[0025] Selon un aspect avantageux de l'invention le rapport molaire entre l'équivalent unité anhydride maléique et l'actif hydrophile sensible à l'oxydation varie entre 0,005 et 10 et préférentiellement entre 0,01 et 1.

[0026] La masse molaire moyenne en poids des copolymères d'anhydride maléique sera avantageusement comprise entre 1000 et 500 000 et de préférence entre 1000 et 50 000.

[0027] De façon préférentielle on utilisera un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dans un rapport 50/50.

[0028] On pourra utiliser par exemple, le copolymère styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel d'ammonium à 30% dans l'eau vendu sous la référence SMA1000H® par la société ATOFINA ou le copolymère styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel de sodium à 40% dans l'eau vendu sous la référence SMA1000HNa® par la société ATOFINA.

[0029] Le copolymère est présent dans la composition selon l'invention en quantité suffisante pour obtenir l'effet recherché, c'est à dire en quantité suffisante pour stabiliser l'actif hydrophile sensible à l'oxydation. De préférence le copolymère est présent à une concentration comprise entre 0,1 et 40 % en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, et plus particulièrement à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.

[0030] Les compositions utilisées selon l'invention sont destinées à une application topique sur la peau et/ou ses phanères et contiennent donc un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les tissus cutanés tels que la peau, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les cheveux, les ongles et les muqueuses. Ce milieu physiologiquement acceptable peut être plus particulièrement constitué d'eau et éventuellement d'un solvant organique physiologiquement acceptable choisi par exemple parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes de carbone et en particulier de 1 à 6 atomes de carbone, comme l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, le butanol; les polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 unités oxyde d'éthylène; les polyols comme le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, la glycérine, le sorbitol.

[0031] Quand le milieu physiologiquement acceptable est un milieu aqueux, il a généralement un pH compatible avec la peau, allant de préférence de 3 à 9 et mieux de 3,5 à 7,5.

[0032] Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique et notamment sous forme de solutions aqueuses, hydroalcooliques, d'émulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H) ou multiple (triple : E/H/E ou H/E/H), de gels aqueux, ou de dispersions d'une phase grasse dans une phase aqueuse à l'aide de sphérules, ces sphérules pouvant être des nanoparticules polymériques telles que les nanosphères et les nanocapsules, ou des vésicules lipidiques de type ionique et/ou non ionique (liposomes, niosomes, oléosomes). Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

[0033] En outre, les compositions utilisées selon l'invention peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse. Elles peuvent être éventuellement appliquées sur la peau sous forme d'aérosol. Elles peuvent aussi se présenter sous forme solide, et par exemple sous forme de stick.

[0034] Quand la composition utilisée selon l'invention comporte une phase huileuse, celle-ci contient de préférence au moins une huile. Elle peut contenir en outre d'autres corps gras.

[0035] Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité;
- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules  $R^1COOR^2$  et  $R^1OR^2$  dans laquelle  $R^1$  représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et  $R^2$  représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyl, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de trisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de paraffine;
- les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique;
- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912;
- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphényl-diméthicones, les diphénylméthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthylsiloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes;
- leurs mélanges.

[0036] On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide

carboxylique et/ou alcool.

**[0037]** Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-alkyldiméthicone et la trifluoropropyldiméthicone ; et les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations « KSG » par la société Shin-Etsu, sous les dénominations « Trefil », « BY29 » ou « EPSX » par la société Dow Corning ou sous les dénominations « Gransil » par la société Grant Industries.

**[0038]** Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

**[0039]** Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention est une émulsion eau-dans-huile (E/H) ou huile-dans-eau (H/E). La proportion de la phase huileuse de l'émulsion peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0040]** Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsifiant choisi parmi les émulsifiants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange, et éventuellement un co-émulsifiant. Les émulsifiants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E). L'émulsifiant et le co-émulsifiant sont généralement présents dans la composition, en une proportion allant de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0041]** Pour les émulsions E/H, on peut citer par exemple comme émulsifiants les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning et le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Abil EM 90<sup>R</sup> par la société Goldschmidt. On peut aussi utiliser comme tensioactif d'émulsions E/H, un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, tel que ceux obtenus selon le mode opératoire des exemples 3, 4 et 8 du document US-A-5,412,004 et des exemples du document US-A-5,811,487, notamment le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004, et tel que celui commercialisé sous la référence KSG 21 par la société Shin Etsu.

**[0042]** Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme émulsifiants, les émulsifiants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de glycérol oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés) ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés ; les esters d'acides gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres comme le stéarate de sucrose ; et leurs mélanges tels que le mélange de stéarate de glycéryle et de stéarate de PEG-40.

**[0043]** De façon connue, la composition cosmétique ou dermatologique de l'invention peut contenir également des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique ou dermatologique, tels que les gélifiants hydrophiles ou lipophiles, les conservateurs, les solvants, les parfums, les charges, les filtres UV, les bactéricides, les absorbeurs d'odeur, les matières colorantes, les extraits végétaux, les sels. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse et/ou dans les sphérules lipidiques.

**[0044]** Comme charges qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les pigments, la poudre de silice ; le talc ; les particules de polyamide et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ méthacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kernanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; et leurs mélanges. Ces charges peuvent être présentes dans des quantités allant de 0 à 20 % en poids et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0045]** Selon un mode préféré de réalisation, les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus au moins un agent photoprotecteur organique et/ou au moins un agent photoprotecteur inorganique actif dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés et choisi parmi les agents suivants, désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA), en particulier le PABA, l'éthyl PABA, l'éthyl Dihydroxypropyl PABA, l'éthylhexyl Diméthyl PABA (vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP), le glyceryl PABA, ou le PEG-25 PABA (vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF),



les dérivés salicyliques, en particulier l'homosalate (vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES), l'éthylhexyl salicylate (vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER), le dipropylenglycol salicylate (vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER), ou le TEA salicylate (vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER),

les dérivés de dibenzoylméthane, en particulier le butyl Methoxydibenzoylméthane (vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE), ou l'isopropyl Dibenzoylméthane,

les dérivés cinnamiques, en particulier l'éthylhexyl Methoxycinnamate (vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE), l'isopropyl methoxy cinnamate, l'isoamyl Methoxy cinnamate (vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER), le cinoxate, le DEA methoxycinnamate, le diisopropyl methylcinnamate, ou le glyceryl ethylhexanoate dimethoxycinnamate,

les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, en particulier l'octocrylene (vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF), ou l'écocrylene, (vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF),

les dérivés de la benzophénone, en particulier la benzophenone-1 (vendue sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF), la benzophenone-2 (vendue sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF), la benzophenone-3 ou oxybenzone (vendue sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF), la benzophenone-6 (vendue sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY), la benzophenone-8 (vendue sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » par AMERICAN CYANAMID), la benzophenone-12, ou le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,

les dérivés du benzylidène camphre, en particulier le 3-benzylidène camphor (fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX), le 4-méthylbenzylidène camphor (vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK), ou le polyacrylamidométhyl benzylidène camphor (fabriqué sous le nom « MESORYL SW » par CHIMEX),

les dérivés de triazine, en particulier l'anisotriazine (vendue sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS), l'éthylhexyl triazone (vendue notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF), la diéthylhexyl butamido triazone (vendue sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V), ou la 2,4,6- tris-(4' amino-benzalmonate de diisobutyle)-s-triazine,

les dérivés de benzotriazole, en particulier, le drometrizole trisiloxane (vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE), le méthylène bis-benzotriazolyl tetraméthylbutylphénol (vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS),

les dérivés anthraniliques, en particulier le menthyl anthranilate (vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER),

les dérivés d'imidazolines, en particulier l'éthylhexyl dimethoxybenzylidène dioxoimidazoline propionate,

les dérivés de benzalmonate, en particulier le polyorganosiloxane à fonctions benzalmonate (vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE),

et leurs mélanges,

les agents photoprotecteurs inorganiques choisis parmi les pigments ou bien encore les nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple les nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi; les agents d'enrobage classiques tels que l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium; les nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP518772 et EP518773.

[0046] Les agents photoprotecteurs organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi l'éthylhexyl salicylate, l'éthylhexyl methoxycinnamate, l'octocrylene, la benzophenone-3, le 4-méthylbenzylidène camphor, la

2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, l'anisotriazine, l'éthylhexyl triazone, la diéthylhexyl butamido triazone, le méthylène bis-benzotriazole/tetraméthylbutylphénol, le drometrisole trisiloxane, et leurs mélanges.

[0047] Les agents photoprotecteurs sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0048] Dans un autre aspect avantageux de l'invention, la composition utilisée peut contenir en outre au moins un autre actif dépigmentant ou antipigmentant.

[0049] Les agents dépigmentants ou antipigmentants susceptibles d'être incorporés dans la composition selon la présente invention comprennent par exemple les composés suivants : l'acide kojique ; l'acide ellagique ; l'arbutine et ses dérivés tels que ceux décrits dans les demandes EP-895 779 et EP-524 109 ; l'hydroquinone ; les dérivés d'aminophénol tels que ceux décrits dans les demandes WO 99/10318 et WO 99/32077, et en particulier le N-cholestéryloxy-carbonyl-para-aminophénol et le N-éthoxyloxy-carbonyl-para-aminophénol ; les dérivés d'iminophénol, en particulier ceux décrits dans la demande WO 99/22707 ; l'acide L-2-oxothiazolidine-4-carboxylique ou procystéine, ainsi que ses sels et esters ; l'acide ascorbique et ses dérivés, notamment le glucoside d'ascorbyle et l'ascorbyle phosphate de magnésium, le 4-butyl-résorcinol ou lucinol, la thiourée et ses dérivés, le D-pantéthéine sulfonate de calcium ; et les extraits de plantes, en particulier de busserole, de réglisse, de mûrier et de scutellaire, sans que cette liste soit limitative.

[0050] La composition selon l'invention peut être appliquée sur la peau, les poils, les cils, les cheveux, les ongles ou les lèvres. Elle peut ainsi être utilisée dans un procédé de traitement cosmétique de dépigmentation et/ou de blanchiment de la peau et/ou des poils et/ou des cheveux, comprenant l'application de la composition selon l'invention sur la peau et/ou des poils et/ou des cheveux.

[0051] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les composés sont, selon le cas, cités en noms chimiques ou en noms CTFA (International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook).

## EXEMPLES

### Exemple 1 : Test de conservation accéléré.

[0052] Ce test a pour but d'étudier la dégradation d'un actif hydrophile sensible à l'oxydation après deux mois de conservation à 45°C. Diverses solutions ont été réalisées, et leurs compositions sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1 :

Compositions (dans l'eau)	acide ascorbique	polymère 1	polymère 2
solution A (Témoin 1)	15%	-	-
solution B	15%	1%	-
solution C	15%	-	1%
solution D (Témoin 2)	5%	-	-
solution E	5%	1%	-
solution F	5%	-	1%

[0053] Toutes les solutions sont ramenées à pH 6 avec KOH 8,9 mole/l. Les pourcentages des polymères sont donnés en matière active.

Polymère 1 : Copolymère styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel d'ammonium à 30% dans l'eau, vendu sous la référence SMA1000H® par la société ATOFINA.

Polymère 2 : Copolymère styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel de sodium vendu sous la référence SMA1000HNa® par la société ATOFINA.

[0054] Le taux de dégradation mesuré est donné par le rapport

$$(C_0 - C_{2\text{mois}})/C_0$$

avec  $C_0$  concentration en acide ascorbique à  $t=0$  et  $C_{2\text{mois}}$  la concentration en acide ascorbique à  $t=2$  mois, dans les conditions indiquées dans le tableau ci-dessus.

La concentration en acide ascorbique est déterminée par la technique HPLC-(système LaChrom Merck). Les conditions analytiques sont les suivantes :

Colonne Lichrosphere100 RP18 (250 mm)

Eluant : tampon phosphate 0,1 M, pH 2,1

Débit : 1 ml/min.

Détection à 257 nm

Dilution de l'échantillon tel que la concentration en acide ascorbique soit comprise entre 0,05 et 1 mg/ml.

[0055] Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II suivant :

**Tableau II :**

	Taux de dégradation après 2 mois à 45°C (en %)	
	sous air, flacon verre ambré	sous azote, flacon aluminium
<b>solution A</b> (Témoin 1)	43	19,4
<b>solution B</b>	16	13,8
<b>solution C</b>	17,6	9,7
<b>solution D</b> (Témoin 2)	45,4	29,6

<b>solution E</b>	13,4	4,1
<b>solution F</b>	9	5,1

[0056] On constate d'après le tableau II que la stabilité de l'acide ascorbique, à une concentration de 5 ou 15%, est améliorée en présence des polymères 1 et 2 de l'invention, même en présence de l'oxygène de l'air, comparativement au témoin.

Les polymères cités étant hydrophiles, il suffira de les ajouter à une solution aqueuse d'acide ascorbique pour stabiliser ce dernier.

#### **Exemple 2 : Mise en évidence de l'activité sur la dendricité des mélanocytes :**

[0057] Le but de ce test est de montrer l'effet de l'association de l'acide ascorbique avec un copolymère selon l'invention sur la modulation de la mélanogénèse de co-cultures kératinocytes-mélanocytes humains.

[0058] **Méthode :** Les cellules sont traitées dès l'ensemencement avec les associations acide ascorbique /-copolymère styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel de sodium à 40% dans l'eau, pendant 7 jours.

#### **Observations :**

[0059] Les mélanocytes sont marqués à l'aide de l'anticorps NK1beteb (coloration verte) reconnaissant les mélanosomes à tout stade de maturation. Le noyau de la totalité des cellules, mélanocytes et kératinocytes, est coloré à l'aide

de l'iodure de propidium (coloration rouge).

### Résultats :

5 [0060]

- En absence des associations acide ascorbique / copolymère styrène/anhydride maléique (50/50) sous forme de sel de sodium à 40% dans l'eau les mélanocytes en co-cultures sont très dendritiques. Le pigment est visiblement transféré aux kératinocytes avoisinants.
- 10 • En présence des associations acide ascorbique / copolymère styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel de sodium à 40% dans l'eau, la plupart des mélanocytes montre une dendricité réduite et certains mélanocytes deviennent bipolaires.
- 15 • Pour une concentration plus importante, la majorité des mélanocytes est bipolaire et la quantité de pigment transférée aux kératinocytes est diminuée.

### Exemple 3 : Crème H/E anti-tache :

20 [0061] On prépare la composition suivante de manière classique pour l'homme du métier.

A<sub>1</sub>

- Tri-stéarate de Sorbitane 0,7 g
- 25 - Stéarate de polyéthylène glycol (40 OE) 1,6 g
- Alcool cétylique 3,2 g
- Mono,di,tri-palmitostéarate de glycéryle 2,4 g
- Myristate de myristyle 2 g
- Fraction liquide de beurre de karité 2 g
- 30 - Conservateur 0,2 g

A<sub>2</sub>

- Cyclopentadiméthylsiloxane 15 g

B

- Eau déminéralisée 58,29 g
- Glycérol 3 g
- 40 - Acide ascorbique 5 g
- Hydroxyde de potassium à 50 % 2,97 g
- Copolymère styrène/anhydride maléique, sel d'ammonium à 30% dans l'eau (SMA1000H® ATOFINA) 3,34 g
- Conservateur 0,2 g

C

- Parfum 0,1 g

50 [0062] Cette crème douce à l'application permet de diminuer les taches pigmentaires et confère une bonne stabilité à l'acide ascorbique.

### Exemple 4 : Gel dépigmentant

55 [0063] On prépare la composition suivante de manière classique pour l'homme du métier.

- Eau déminéralisée 76,28 g
- Polyacrylamide / C13-C14 isoparaffin / Laureth-7 (SEPIGEL 305) 2 g

- Huile de silicone 10 g
- Acide ascorbique 5 g
- Hydroxyde de potassium à 50 % 2,97 g
- Copolymère styrène/anhydride maléique, sel de sodium à 40% dans l'eau (SMA1000HNa® ATOFINA) 2,5 g
- 5 - conservateur 0,25 g
- séquestrant 0,1 g

[0064] On obtient un gel frais qui permet de lutter contre les taches cutanées et dans lequel l'acide ascorbique présente une bonne stabilité.

## Revendications

1. Utilisation cosmétique d'une composition pour blanchir la peau et/ou les poils et/ou les cheveux, ladite composition contenant au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et au moins un copolymère d'anhydride maléique comportant un ou plusieurs co-monomères anhydride maléique et un ou plusieurs co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbones, et le styrène, dans un milieu physiologiquement acceptable comprenant une phase aqueuse.
2. Utilisation d'une association constituée d'au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et d'au moins un copolymère d'anhydride maléique comportant un ou plusieurs co-monomères anhydride maléique et un ou plusieurs co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbones, et le styrène dans une composition cosmétique comprenant une phase aqueuse, en tant qu'agent dépigmentant.
3. Utilisation d'au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et d'au moins un copolymère d'anhydride maléique comportant un ou plusieurs co-monomères anhydride maléique et un ou plusieurs co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbones, et le styrène, pour la préparation d'une composition dermatologique comprenant une phase aqueuse, destinée à dépigmenter la peau et/ou les poils et/ou les cheveux.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'actif hydrophile est choisi parmi les dérivés de l'acide ascorbique tels que le 5,6-di-O-diméthylsilyl-ascorbate, le dl-alpha-tocopheryl-21-ascorbyl-phosphate sel de potassium, l'ascorbyl phosphate de magnésium, l'ascorbyl phosphate de sodium, et l'ascorbyl glucoside.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que l'actif hydrophile sensible à l'oxydation est l'acide ascorbique.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les unités anhydride maléique du copolymère sont sous forme hydrolysée, et sous forme de sels alcalins.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'actif sensible à l'oxydation et le copolymère sont tous deux dans la phase aqueuse.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère possède une fraction molaire en unité anhydride maléique comprise entre 0,1 et 1.
9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que le copolymère possède une fraction molaire en unité anhydride maléique comprise entre 0,4 et 0,9.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le copolymère est un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dans un rapport 50/50.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le copolymère est un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dans un rapport 50/50 sous forme de sel d'ammonium ou de sodium.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le rapport molaire entre l'équivalent unité anhydride maléique et l'actif hydrophile sensible à l'oxydation varie entre 0,005 et 10.
13. Utilisation selon la revendication 12 caractérisée en ce que le rapport molaire entre l'équivalent unité anhydride maléique et l'actif hydrophile sensible à l'oxydation varie entre 0,01 et 1.
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisée en ce que le copolymère est présent à une concentration comprise entre 0,1 et 40 % en poids de la phase aqueuse.
15. Utilisation selon la revendication 14 caractérisée en ce que le copolymère est présent à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids de la phase aqueuse.
16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la composition contient en outre un autre agent dépigmentant ou antipigmentant.
17. Utilisation selon la revendication 16 caractérisée en ce que l'agent dépigmentant ou antipigmentant est choisi parmi l'acide kojique ; l'acide ellagique ; l'arbutine et ses dérivés, l'hydroquinone ; les dérivés d'aminophénol, les dérivés d'iminophénol, l'acide L-2-oxothiazolidine-4-carboxylique ou procystéine, ainsi que ses sels et esters, le 4-butyl-résorcinol ou lucinol, la thiourée et ses dérivés, le D-pantéthéine sulfonate de calcium, le glucoside d'ascorbyle, l'ascorbyle phosphate de magnésium et les extraits de plantes, en particulier de busserole, de réglisse, de mûrier et de scutellaire
18. Procédé de traitement cosmétique destiné à dépigmenter et/ou blanchir la peau et/ou les poils et/ou les cheveux, comprenant l'application sur la peau et/ou les poils et/ou les cheveux d'une composition contenant au moins un actif hydrophile sensible à l'oxydation choisi parmi l'acide ascorbique et ses dérivés et au moins un copolymère d'anhydride maléique comportant un ou plusieurs co-monomères anhydride maléique et un ou plusieurs co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbones, et le styrène.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 03 29 1008

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 6 103 267 A (GWOZDZ GARRY ET AL) 15 août 2000 (2000-08-15) * le document en entier *	1-18	A61K7/48 A61K7/00 A61K7/06
A	FR 2 816 316 A (OREAL) 10 mai 2002 (2002-05-10) * le document en entier *	1-18	
A	EP 0 815 847 A (OREAL) 7 janvier 1998 (1998-01-07) * le document en entier *	1-18	
A	EP 0 380 367 A (STAFFORD MILLER LTD ; STAFFORD MILLER CONTINENTAL NV (BE)) 1 août 1990 (1990-08-01) * revendications 1,3,7,9 *	1-18	
A	EP 1 151 741 A (OREAL) 7 novembre 2001 (2001-11-07) * le document en entier *	1-18	
A	EP 0 282 951 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 21 septembre 1988 (1988-09-21) * le document en entier *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A61K
A	WO 93 22374 A (BASF AG ; SANNER AXEL (DE); FROSCH FRANZ (DE); MEYER HARALD (DE); R) 11 novembre 1993 (1993-11-11) * le document en entier *	1-18	
A	US 3 531 427 A (KERVENSKI IRENE R ET AL) 29 septembre 1970 (1970-09-29) * le document en entier *	1-18	
A	US 6 024 942 A (IRWIN CHRISTOPHER ET AL) 15 février 2000 (2000-02-15) * le document en entier *	1-18	
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>La Haye</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>22 octobre 2003</b>	Examineur <b>Fischer, J.P.</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 03 29 1008

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	FR 2 801 788 A (DANIEL JOUVANCE RECH S ET CREA) 8 juin 2001 (2001-06-08) * le document en entier * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 22 octobre 2003	Examineur Fischer, J.P.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 29 1008

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-10-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6103267	A	15-08-2000	AU 752466 B2	19-09-2002
			AU 5130499 A	21-02-2000
			CA 2307760 A1	10-02-2000
			EP 1028723 A1	23-08-2000
			WO 0006155 A1	10-02-2000
FR 2816316	A	10-05-2002	FR 2816316 A1	10-05-2002
			AU 2376102 A	21-05-2002
			WO 0238672 A1	16-05-2002
EP 0815847	A	07-01-1998	FR 2750328 A1	02-01-1998
			DE 69700180 D1	20-05-1999
			DE 69700180 T2	05-08-1999
			EP 0815847 A1	07-01-1998
			ES 2133000 T3	16-08-1999
			JP 3023078 B2	21-03-2000
			JP 10067641 A	10-03-1998
			US 5891452 A	06-04-1999
EP 0380367	A	01-08-1990	US 5032384 A	16-07-1991
			AT 97805 T	15-12-1993
			AU 622756 B2	16-04-1992
			AU 4876190 A	09-08-1990
			CA 2008739 A1	27-07-1990
			DE 69004817 D1	13-01-1994
			DE 69004817 T2	14-04-1994
			DK 380367 T3	28-02-1994
			EP 0380367 A1	01-08-1990
			ES 2060014 T3	16-11-1994
			JP 2270815 A	05-11-1990
			JP 2764451 B2	11-06-1998
			NZ 232250 A	26-04-1991
EP 1151741	A	07-11-2001	CA 2346320 A1	05-11-2001
			CN 1323579 A	28-11-2001
			EP 1151741 A1	07-11-2001
			JP 2001354551 A	25-12-2001
			US 2002022038 A1	21-02-2002
EP 0282951	A	21-09-1988	JP 1921110 C	07-04-1995
			JP 6044927 B	15-06-1994
			JP 63226358 A	21-09-1988
			DE 3886965 D1	24-02-1994
			DE 3886965 T2	16-06-1994
			DK 137488 A	15-09-1988
			EP 0282951 A2	21-09-1988

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 29 1008

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-10-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0282951	A		US 5081111 A	14-01-1992
			US 5320837 A	14-06-1994
WO 9322374	A	11-11-1993	DE 4213972 A1	04-11-1993
			CA 2134330 A1	30-10-1993
			DE 59305271 D1	06-03-1997
			WO 9322374 A1	11-11-1993
			EP 0638105 A1	15-02-1995
			ES 2096294 T3	01-03-1997
			JP 3264927 B2	11-03-2002
			JP 7506136 T	06-07-1995
			US 6008274 A	28-12-1999
US 3531427	A	29-09-1970	AUCUN	
US 6024942	A	15-02-2000	US 5759524 A	02-06-1998
			AU 725142 B2	05-10-2000
			AU 1709397 A	28-08-1997
			CA 2244887 C	08-07-2003
			CN 1213296 A	07-04-1999
			CZ 9802467 A3	11-11-1998
			EP 0893986 A1	03-02-1999
			JP 3414406 B2	09-06-2003
			JP 11504043 T	06-04-1999
			WO 9728785 A1	14-08-1997
FR 2801788	A	08-06-2001	FR 2801788 A1	08-06-2001

EPO FORM P0460

**HAIR TOUCH FEELING-IMPROVING AGENT AND HAIR COSMETIC MATERIAL****Publication number:** JP2003081782**Publication date:** 2003-03-19**Inventor:** WATANABE SHINICHI; YOKOBORI YOSHIKO;  
MITAMURA JOJI**Applicant:** LION CORP**Classification:****- International:** A61K8/00; A61K8/36; A61K8/365; A61Q5/02;  
A61Q5/12; A61K8/00; A61K8/30; A61Q5/02;  
A61Q5/12; (IPC1-7): A61K7/08**- European:****Application number:** JP20010271803 20010907**Priority number(s):** JP20010271803 20010907**Report a data error here****Abstract of JP2003081782**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hair cosmetic material improving the hand touch feeling of the hair damaged by a chemical treatment such as permanent and bleach treatments, hair coloring, etc., and imparting a good feeling such as a moist feeling, smoothness, etc., to the hair, and a hair cosmetic containing the same agent. **SOLUTION:** This hair cosmetic material contains the hair touch feeling-improving agent containing a transition metal hydroxycarboxylic acid salt as an active ingredient.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-81782  
(P2003-81782A)

(43) 公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

A 6 1 K 7/08

識別記号

F I

A 6 1 K 7/08

データベース(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-271803(P2001-271803)

(22) 出願日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 渡辺 真一

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 横堀 佳子

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪感触改善剤及び毛髪化粧料

(57) 【要約】

【解決手段】 ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩を有効成分とする毛髪感触改善剤を含有してなることを特徴とする毛髪化粧料。

【効果】 本発明によれば、パーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理で損傷を受けた毛髪の手触りを改善し、しっとり感、なめらかさ等、毛髪に良好な感触を付与する毛髪感触改善剤及びこれを含有する毛髪化粧料が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩を有効成分とする毛髪感触改善剤。

【請求項2】 上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩が、グルコン酸遷移金属塩である請求項1記載の毛髪感触改善剤。

【請求項3】 上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩が、銅、亜鉛、鉄などの遷移金属塩を1種又は2種以上含有する請求項1又は2記載の毛髪感触改善剤。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の毛髪感触改善剤を含有してなることを特徴とする毛髪化粧料。

【請求項5】 更に、陽イオン界面活性剤を含有してなる請求項4記載の毛髪化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪感触改善剤及び毛髪化粧料に関し、更に詳しくはパーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理で損傷を受けた毛髪の手触りを改善し、しっとり感、なめらかさ等、毛髪に良好な感触を付与する毛髪感触改善剤及びこれを含有する毛髪化粧料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】毛髪は、日常のヘアケア・ヘアメイク行動により、多くの損傷を受けている。特に、洗髪では、主成分である界面活性剤により、毛髪の皮脂や毛髪構成蛋白質までが溶出され、毛髪がバサバサあるいはゴワゴワしたり、更には、極端にツヤが失われる等の触感的・視覚的にその損傷を実感することが知られている。近年、おしゃれ意識の高揚により、コールドパーマ・ヘアカラー・ヘアブリーチ等の使用頻度が増え、薬剤による化学的処理も毛髪の構成蛋白質の溶出や構造変化を促進し、損傷に拍車をかけている。

【0003】このような傷んだ髪は、毛流れが整わず、バサツキやきしみを生じ、まとまり感が得られないことから、スタイリングし難いという問題を有している。

【0004】スタイリング性は、女性にとってはヘアメイク行動上、特に重要な要素であり、種々の対応策を取っている。例えば、パーマネットウェーブ法による適度なウェーブの付与や皮膜形成樹脂を用いたセットローション、ヘアスプレー等による一時的に固定する方法などがある。

【0005】しかし、化学的処理法では、前述のように毛髪の損傷を更に増加させる結果となり、また、皮膜形成樹脂による方法では、触感的にゴワゴワすることは避けられない。更に、その効果も湿気や手ぐしなどで簡単にセットが崩れてしまうという欠点がある。また、シリコン等ではサラサラ感は付与できるものの、まとまり性については、その効果を持続的に維持することは困難である。一方、まとまり性の付与あるいは髪のバサツキを防ぐために、これまで油分等が主に用いられてきた

が、これら使用される毛髪原料は、主に毛髪表面に作用し皮膜を形成することでその効果を発揮しているため、バサツキを生じることから、使用感という点では満足のものではなかった。

【0006】そこで、従来から毛髪を損傷させることなく、更に触感的にもバサつかず、毛髪本来の自然な手触り感を損なうことなく、優れた柔軟性かつしっとり感を有し、髪のバサツキ及びきしみがなく、指とおりがよく、且つまとまり性を有した、従来の毛髪原料とは異なる新しい感触を付与する剤が強く求められていた。このような背景からこれまでも幾つかの方法が提案されている。例えばコラーゲン誘導体やケラチン誘導体等の毛髪と類似した成分を毛髪に浸透、補充する方法が知られている（特開昭60-243010号公報、特開平2-53712号公報）。

【0007】また、毛髪表面を天然高分子化合物によりコートする方法も提案されている（特開昭62-36308号公報、特開平1-9911号公報、特開平4-308525号公報）。

【0008】しかし、これらの方法では、真に傷んだ髪における不具合点を解決しかつ毛髪本来の自然な手触り感を付与する効果に関して満足できるものではなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、日常のヘアケア行動（シャンプー、リンス）、パーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理で損傷し、バサツキやきしみを有し、且つ指とおりが悪く、まとまり性を得られない毛髪に、従来の毛髪基材では得られないしっとり感、まとまり性を付与し、更に触感的にバサツキのない優れた手触り感を有する毛髪感触改善剤及び該毛髪感触改善剤を含有する毛髪化粧料を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩が優れた毛髪感触改善作用を有することを見出した。即ち、本発明者らは、日常のヘアケア行動（シャンプー、リンス）、パーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理で損傷し、バサツキやきしみを有し、且つ指とおりが悪く、まとまり性を得られない毛髪に、触感的に毛髪本来の自然な手触り感を付与する毛髪感触改善剤を開発するために、毛髪表面への吸着、且つ毛髪内部への浸透性を加味し、既存の毛髪基材にはない使用感を付与する剤を、主に低分子量の物質を中心としてスクリーニングした。その結果、食品添加物として使用されるヒドロキシカルボン酸の遷移金属塩が、毛髪を損傷させることなく、更には触感的にも毛髪本来の自然な手触り感を維持し、且つ従来の毛髪基材では得られないしっとり感、まとまり性を付与し、更

に触感的にベタツキのない優れた手触り感を付与することを見出し、本発明を完成させるに至った。更に、ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩に陽イオン界面活性剤を併用することで、特にきしみ感改善効果が格段に向上することを見出した。

【0011】従って、本発明は、(1)ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩を有効成分とする毛髪感触改善剤、及び(2)上記(1)記載の毛髪感触改善剤を含有してなることを特徴とする毛髪化粧料を提供する。ここで、上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩が、グルコン酸遷移金属塩であると、より好適であり、更に、上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩が、銅、亜鉛、鉄などの遷移金属塩を1種又は2種以上含有するものであると、更に好適である。また、上記毛髪化粧料が、更に、陽イオン界面活性剤を含有するものであると、より好適である。

【0012】以下、本発明をより詳細に説明すると、本発明の毛髪感触改善剤は、ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩を有効成分とするものである。ここで、本発明に用いられるヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グルコン酸等の炭素数が好ましくは2~20、より好ましくは2~8のヒドロキシモノカルボン酸、リンゴ酸、酒石酸等の炭素数が好ましくは3~20、より好ましくは3~8のヒドロキシジカルボン酸、クエン酸等の炭素数が好ましくは4~20、より好ましくは4~8のトリカルボン酸が挙げられる。これらのヒドロキシカルボン酸と塩を形成する遷移金属としては、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができるが、本発明の場合、これらの中でも銅、亜鉛、鉄などを1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用すると、より好適であり、特に銅を使用すると、更に好適である。

【0013】本発明におけるヒドロキシカルボン酸遷移金属塩としては、グルコン酸銅、グルコン酸亜鉛、グルコン酸鉄等のグルコン酸遷移金属塩などがより好適であり、これらの中でも遷移金属塩が銅であるグルコン酸銅が特に好ましい。

【0014】本発明の毛髪化粧料は、上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩を有効成分とする毛髪感触改善剤を含有するものであり、本発明の毛髪化粧料における上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩(毛髪感触改善剤)の含有量は、特に限定されないが、通常、毛髪化粧料全量に対して、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.05~5質量%、更に好ましくは0.1~3質量%の範囲で選ばれる。配合量が少なすぎると、本発明が目的とする毛髪感触改善効果が得られ難い場合があり、多すぎると、ベタツキが発現したり、好ましくない手触り感となり、使用感が損なわれる場合がある。

【0015】本発明の毛髪化粧料は、上記ヒドロキシカルボン酸遷移金属塩(毛髪感触改善剤)に、陽イオン界

面活性剤を併用すると、特にきしみ感改善効果がより向上するので、更に効果的であり、陽イオン界面活性剤としては、例えば塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のアルキル四級アンモニウム塩、酢酸ラウリン酸アミドブチルグアニジン等のグアニジン誘導体又はその塩等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。本発明の場合、これらの中でも特に塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のアルキル四級アンモニウム塩などがより好適である。

【0016】本発明の毛髪化粧料に上記陽イオン界面活性剤を配合する場合、その配合量は、特に制限されるものではないが、通常、毛髪化粧料全量に対して、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%、更に好ましくは0.5~2質量%である。配合量が少なすぎると、きしみ感改善効果を十分に向上させ難い場合があり、多すぎると、それ以上の配合による効果の増加が認められず、不経済となる場合がある。

【0017】本発明の毛髪化粧料は、上記成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、従来の毛髪化粧料に慣用されている各種添加成分を所望に応じ、配合することができる。

【0018】これらの添加成分としては、例えばアルキル硫酸エステル塩等の陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等の非イオン性界面活性剤、N-ラウリルβ-アラニン等の両性界面活性剤などの上記陽イオン界面活性剤以外の界面活性剤が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0019】また、ポリビニルピロリドンやアルキル樹脂等の毛髪固定用高分子樹脂、メチルポリシロキサン等の高重合シリコン化合物、クエン酸やコハク酸等の有機酸及びその塩、殺菌剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、高級アルコール、炭化水素、エステル油、着色剤、香料、溶剤(エタノール、水等)、脂肪酸等が挙げられる。これらの添加成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、毛髪化粧料を調製する際の適当な段階で配合することができる。

【0020】更に、ベンジルアルコール、グリセリンカーボネートアリルエーテル、フェノキシエタノール、ベンジルオキシエタノール、1-フェニル-2-プロパノール、フェノール、フェネチルアルコール、アニシルアルコール、エチルベンゼン、ベンジルアミン、酢酸フェニル、フェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、1-ヘプタノール等の浸透剤が挙げられ、これら1種又は2種以上を用いることができる。

【0021】更に、架橋型アルキルポリエーテル変性シリコン、ジメチルポリシロキサン、アミノ変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、環状シリコン等

のシリコン誘導体が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を用いることができる。

【0022】ここで、本発明に用いられるヒドロキシカルボン酸遷移金属塩は、pH7以下において安定であり、pH7を超えると着色や溶解性の低減がみられることがある。このことから、本発明の毛髪化粧料は、pH7以下に調整することが望ましく、更に好ましくはpH3～6である。なお、pHが2未満では人体に用いる製品であることから刺激性等、安全性の点から好ましいとはいえない。本発明の毛髪化粧料をpH調整する場合、pH調整剤としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、酢酸、レブリン酸等の有機酸又はこれらの塩が好適に用いられる。

【0023】本発明の毛髪感触改善剤は、日常のヘアケア行動（シャンプー、リンス）、パーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理で損傷し、パサツキやきしみ感を有し、且つ指とおりが悪く、まとまり性を得られない毛髪に、従来の毛髪基材では得られないしっとり感、まとまり性を付与することで髪全体の毛流れを美しく整え、更に触感的にベタツキのない優れた手触り感を付与するものである。

【0024】即ち、日常のヘアケア行動（シャンプー、リンス）、パーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理によって、キューティクルの剥離や毛髪内部の間充物質の流出と共に、キューティクル最外郭層に存在する脂質層で、健康な毛髪では自然なしっとり感、まとまり性、なめらかさ等を付与しているF-Layerの剥離がみられる。これは、パサツキやきしみ感を誘発し、且つ指とおりが悪く、まとまり性を得られない毛髪を生じさせる原因と考えられている。本発明の毛髪感触改善剤は、失ったF-Layerを補う擬似F-Layer様物質として、従来の毛髪基材では得られないより自然な髪に近いしっとり感、まとまり性を付与することで髪全体の毛流れを美しく整え、更に触感的にベタツキのない優れた手触り感を付与するものと思料される。

【0025】本発明の毛髪化粧料は、上記毛髪感触改善剤を含有するフォーム状、スプレー状、ジェル状、クリーム状等の多くの製品形態の毛髪化粧料として各剤型の常法に準じて調製し、各剤型の常法に従って常用量を毛髪に適用することによって、毛髪の感触を上述したよう

に改善することができるものである。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、日常のヘアケア行動（シャンプー&リンス）や、パーマ、ブリーチ、ヘアカラー等の化学的処理で損傷し、パサツキやきしみ感を有し、且つ指とおりが悪く、まとまり性を得られない毛髪に、従来の毛髪基材では得られないしっとり感、まとまり性を付与することで髪全体の毛流れを美しく整え、更に触感的にベタツキのない優れた手触り感を有する毛髪感触改善剤が得られ、この毛髪感触改善剤を含有する本発明の毛髪化粧料は、フォーム状、スプレー状、ジェル状、クリーム状等の多くの製品形態に調製する幅広く利用できるほか、シャンプー、リンスにも利用できる。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各成分の量は質量％である。

【0028】[実施例1～3及び比較例1～9]表1に示す成分組成（wt％）に従って常法に準じて実施例1～3及び比較例1～9の毛髪化粧料を調製し、各毛髪化粧料について、やわらかさ、なめらかさ、しっとり感、パサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさを下記方法で評価した。その結果を表1に併記する。

【0029】評価方法：市販の30cm、10g毛束を、6%過酸化水素水でブリーチ処理を施した後、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（LES）にて洗浄後、自然乾燥した毛束を用いた。毛束を水にて湿らせ、タオルドライした後、毛髪化粧料を約0.7g塗布し、自然乾燥後の毛束のやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、パサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさを下記基準より評価した。

【0030】＜評価基準＞

◎：非常に優れている

○：優れている

△：どちらともいえない

×：劣っている

【0031】

【表1】

配合成分 (%)	実施例			比較例								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
グルコン酸銅	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
グルコン酸亜鉛	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
グルコン酸鉄	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
グルコン酸	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
グルコン酸ナトリウム	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
グルコナド・メチラト	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
グルコン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
硫酸銅	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
銅クロロフィリン	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
変性シリコン*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
植物スクワラン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
グリセリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
パラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
やわらかさ	◎	◎	◎	○	○	△	◎	×	×	◎	△	△
なめらかさ	◎	◎	◎	△	○	△	×	○	×	◎	△	△
しっとり感	◎	◎	◎	×	○	△	△	○	×	△	◎	◎
バツキのなさ	◎	◎	◎	×	×	×	△	×	×	○	○	◎
指とおりのよさ	◎	◎	◎	×	△	○	◎	×	×	◎	△	△
まとまりのよさ	◎	△	△	×	×	△	×	△	◎	×	○	◎
バツキのなさ	◎	◎	◎	△	○	○	○	○	×	◎	×	×

\*ポリエーテル変性シリコン：ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体（KF-6004、信越化学工業社製）

【0032】表1の結果によれば、本発明の毛髪感触改善剤を配合した実施例1～3の毛髪化粧料を使用した毛髪は、やわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、バツキのなさも良好であり、中でも毛髪感触改善剤としてグルコン酸銅を配合した毛髪化粧料を使用した場合、特に良好であることが認められる。それに対して、本発明の毛髪感触改善剤であるヒドロキシカルボン酸遷移金属塩を含有せず、ヒドロキシカルボン酸単独並びにヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を含有する比較例1～4の毛髪化粧料を使用した毛髪は、バツキやまとまりで十分な感触が得られていない。一方、銅化合物を配合した比較例5、6の毛髪化粧料を使用した場合も同様にバツキやまとまりで十分な感触が得られていない。また、比較例7～9の既存毛髪基材として汎用されているシリコンを配合した毛髪化粧料を使用した毛髪は、なめらかさ、指とおりのよさでは良い評価を得ているが、まとまり性では十分な感触が得られず、植物スクワランやグリセリンなどの油分を使用した場合、しっとり感やまとまり性では良い評価であるが、バツキのなさ等で十分な感触が得られないことが認められる。

【0033】〔実施例4～7及び比較例10、11〕表2に示す成分組成（wt%）に従って常法に準じて実施例4～7及び比較例10、11の毛髪化粧料を調製し、各毛髪化粧料について、析出物の有無を下記方法で評価すると共に、上記実施例1と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、バツキのなさ、きしみ感のなさを評

価した。結果を表2に併記する。

【0034】

【表2】

配合成分 (%)	実施例				比較例			
	4	5	6	7	10	11	12	13
グルコン酸銅	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
カチオン界面活性剤	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	-	-
両性界面活性剤	-	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	-
アニオン界面活性剤	-	-	-	1.0	-	-	-	1.0
ベタイン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
変性シリコン**	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
パラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
バツキのなさ	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
きしみ感のなさ	◎	◎	○	○	△	△	×	×

用いた界面活性剤を下記に示す。

・カチオン界面活性剤：塩化ステアリルトリメチルアンモニウム

・両性界面活性剤：ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液

・アニオン界面活性剤：ポリオキシエチレン（40）硬化ヒマシ油

\*\*ポリエーテル変性シリコン：（KF6011、信越化学工業社製）

【0035】表2の結果によれば、グルコン酸銅とアニオン界面活性剤であるポリオキシエチレン（40）硬化ヒマシ油あるいは両性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液を配合した実施例6、7の毛髪化粧料と比較すると、グルコン酸銅と陽イオン界面活性剤とを併用した実施例4、5の毛髪化粧料を使用した毛髪は、きしみ感のなさが更に向上することが認められる。一方、グルコン酸銅を含まない比較例10～13では、バツキのなさ及びきしみ感の改善は認められな



った。

アゾールタイプの毛髪化粧料を調製した。

【0036】〔実施例8〕下記成分組成 (wt%) のエ

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液	2.5%
グルコン酸亜鉛	1.0%
水溶性キトサン *1)	0.5%
両性高分子化合物 *2)	0.6%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
ポリオキシプロピレン (14) ジグリセリルエーテル	2.0%
ポリオキシエチレン (60) 硬化ヒマシ油	0.5%
ポリエーテル変性シリコン *3)	1.0%
香料A *4)	0.2%
エタノール	20.0%
液化石油ガス	7.0%
精製水	残部
計	100.0%

\*1) : ヒドロキシエチルキトサン液 (一丸ファルコス社製、キトモイスト)

\*2) : N-メタクリロイルオキシエチルN, N-メタクリル酸アルキルエステル共重合体 (ダイヤケムコ社製、ユカフォーマーSM)

\*3) : ポリエーテル変性シリコン (KF6011、信越化学工業社製)

4) : 下記に示す調合香料A (以下、同じ)

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液	2.5%
グルコン酸銅	0.5%
陽イオン性高分子化合物 *5)	0.5%
両性高分子化合物 *6)	20.0%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
モノオレイン酸ソルビタン	0.2%
ポリオキシエチレン (40) 硬化ヒマシ油	0.5%
シリコンエマルジョン	1.0%
カミツレエキス	1.0%
メチルパラベン	0.1%
香料A	0.2%
エタノール	20.0%
液化石油ガス	7.0%
精製水	残部
計	100.0%

\*5) : カチオン化セルロース (ライオン社製、レオガードGPS)、以下同様

\*6) : N-メタクリロイルオキシエチルN, N-メタクリル酸アルキルエステル共重合体 (ダイヤケムコ社製、ユカフォーマー204WL)

【0039】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、実施例

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液	2.5%
グルコン酸亜鉛	1.0%
両性高分子化合物 *7)	20.0%
2-エチルヘキサン酸セチル *8)	0.3%
3-メチル-1, 3-ブタンジオール	0.1%
ヒドロキシプロピルキトサン液 *9)	0.25%

【0037】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、上記実施例1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、パサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。

【0038】〔実施例9〕下記成分組成 (wt%) のアゾールタイプの毛髪化粧料を調製した。

1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、パサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。

【0040】〔実施例10〕下記成分組成 (wt%) のアゾールタイプの毛髪化粧料を調製した。

ポリエーテル変性シリコーン *10)	1.0%
エタノール	残部
香料A	0.2%
液化石油ガス	7.0%
計	100.0%

\*7): N-メタクリロイルオキシエチルN, N-メタクリル酸アルキルエステル共重合体(ダイヤケムコ社製、ユカフォーマー204WL)

\*8): 日本エマルジョン社製、エマレックスCC-168

\*9): 一丸ファルコス社製、キトフィルマー

\*10): ポリエーテル変性シリコーン(KF6012、信越化学工業社製)

【0041】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、実施例1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。

【0042】[実施例11] 下記成分組成(wt%)のスプレータイプの毛髪化粧料を調製した。

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液	1.5%
グルコン酸銅	1.0%
カチオン化蛋白誘導体 *11)	1.5%
ポリビニルピロリドン(K-30)	0.5%
陽イオン性高分子化合物 *5)	0.5%
ポリオキシプロピレン(9)ジグリセリルエーテル	2.0%
グリシン	0.3%
ソルビット液	2.0%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
ポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油	0.5%
オキシベンゾンスルホン酸	0.1%
メチルパラベン	0.1%
ジブチルヒドロキシトルエン	0.05%
ポリエーテル変性シリコーン *12)	1.0%
香料B *13)	0.5%
緑色3号	微量
グリコール酸アンモニウム(pHを4に調整)	適量
エタノール	15%
精製水	残部
計	100.0%

\*11): ケラチン加水分解物の4級化物(成和化成社製、プロモイスWK-Q)

\*12): ポリエーテル変性シリコーン(KF6011、信越化学工業社製)

\*13): 下記に示す調合香料B(以下、同じ)

【0043】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、実施例

1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。

【0044】[実施例11] 下記成分組成(wt%)のスプレータイプの毛髪化粧料を調製した。

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液	1.5%
グルコン酸亜鉛	1.0%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.6%
ポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油	0.5%
ポリオキシエチレン(36)ポリオキシプロピレン(36)ブチルエーテル	0.3%
カチオン化蛋白誘導体 *11	1.5%
ソルビット液	0.2%
シラカバエキス	1.0%
ジヒドロキシベンゾフェノン	0.1%
水溶性固形シリコーン *14)	1.0%

クエン酸 (pHを4に調整)	適量
香料B	0.1%
エタノール	20.0%
精製水	残部
計	100.0%

\*14) 水溶性固形シリコーン (KF6004、信越化学工業社製)

【0045】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、実施例1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよ

さ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。

【0046】[実施例12] 下記成分組成 (wt%) のジェルタイプの毛髪化粧料を調製した。

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.5%
グルコン酸銅	1.0%
両性高分子化合物 *15)	1.0%
ヒドロキシエチルセルロース	0.5%
ポリオキシエチレン (30) イソステアリルエーテル	0.5%
メチルパラベン	0.1%
亜硫酸水素ナトリウム	0.05%
エデト酸二ナトリウム	0.05%
アミノ変性シリコーン *16)	1.0%
香料B	0.5%
カミツレエキス	1.0%
エタノール	10.0%
精製水	残部
計	100.0%

\*15) : N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン、メタクリル酸アルキルエステル共重合体 (ダイヤケムコ社製、ユカフォーマーAM-75301)

\*16) アミノ変性シリコーン (SM8704C、東レダウコーニング社製)

1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよさ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。

【0048】[実施例13] 下記成分組成 (wt%) のクリーム状の毛髪化粧料を調製した。

【0047】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、実施例

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン液	2.0%
グルコン酸銅	1.0%
シア脂	4.0%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0%
セトステアリルアルコール	4.0%
ヒドロキシエチルセルロース	0.25%
植物性スクワラン	1.5%
ホホバ油	2.0%
モノステアリン酸グリセリン	0.5%
モノステアリン酸ソルビタン	0.5%
ピログルタミン酸イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	0.2%
バルミチン酸イソプロピル	0.25%
メチルパラベン	0.3%
安息香酸ナトリウム	0.5%
シラカバエキス	1.0%
濃グリセリン	7.0%
流動パラフィン	1.0%
架橋型アルキルポリエーテル変性シリコーン *17)	1.0%

香料B	0.1%
精製水	残部
計	100.0%
*17) 架橋型アルキルポリエーテル変性シリコーン (KSG-31、信越化学工業社製)	さ、ベタツキのなさ、きしみ感のなさも良好であり、◎であった。
【0049】この毛髪化粧料を使用した毛髪は、実施例1の場合と同様にやわらかさ、なめらかさ、しっとり感、バサツキのなさ、指とおりのよさ、まとまりのよ	【0050】[実施例14] 下記成分組成 (wt%) のシャンプーを調製した。

グルコン酸銅	0.5質量%
ポリオキシエチレン (3モル) アルキルエーテル硫酸ナトリウム	15.0
$\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム	5.0
ラウリン酸アミドプロピルベタイン	7.0
アルキルジメチルアミンオキシド	2.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0
ポリオキシエチレンジオレイン酸メチルグルコシド	0.8
ラウリルピロリドン	3.0
コレウス抽出物	0.2
カチオン化セルロース	0.6
塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体	0.5
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (HLB9)	1.5
ポリオキシエチレン (15モル) アルキルエーテル	0.9
硫酸ナトリウム	2.0
安息香酸ナトリウム	1.0
ジステアリン酸エチレングリコール	2.0
グリセリン脂肪酸エステル	0.2
グリチルリチン酸ジカリウム	0.2
グリシン	0.5
1,3-ブチレングリコール	1.0
ジブチルヒドロキシトルエン	0.005
オキシベンゾン	0.5
黄色203号	0.001
橙色205号	0.002
香料A	0.7
クエン酸	0.5
精製水	残部
合計	100

【0051】上記組成に従って、シャンプー組成物を常法に準じて調製し、容量220mlのポリプロピレン製容器〔重量/容器総容量 (g/ml) = 0.1〕に充填

して実施例のシャンプー組成物を得た。

【0052】

【表3】

## リンス

成分 (合計 100 質量%)	実施 例 15	実施 例 16	実施 例 17	実施 例 18	実施 例 19	実施 例 20	実施 例 21
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0	1.0	—	—	—	—	—
N-コイル-L-ノルギニニンステアール-DL-ヒ ドロキシカルボン酸塩*1	—	—	1.0	—	—	—	—
ステアリン酸ジメチルジプロピルアミド	—	—	—	1.0	—	—	—
酢酸ラウリルトリメチルアンモニウム	—	—	—	—	1.0	—	0.5
酢酸(ミリスチルトリメチルアンモニウム)ラウ リルアミン	—	—	—	—	—	1.0	0.5
グリコン酸銅	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ベヘニルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
セトステアリルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ステアリルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
モノステアリン酸ポリビタ ン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
高重合ジメチルシリコーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヒドロキシエチルセバ トール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
プロピルアルコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
パラオキシ安息香酸メチル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
安息香酸	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
香料 A	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス

\*1 味の素社製 CAE (N-ヤシ油脂脂肪酸アシルア  
ルギニンエチルピロリドンカルボン酸塩)

【0053】[実施例22] 下記のヘアコンディショナ  
ーを常法により製造した。

グルコン酸銅	0.5 質量%
4-グアニジノブチルラウリルアミド	0.8
N-[3-アルキル(12, 14) オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-L-ア ルギニン	0.5
ポリエチレングリコール (平均分子量500万)	0.2
ベヘニン酸ジエチルアミノエチルアミド	0.2
ジメチルシリコーン (粘度100万cSt)	1.0
ジメチルシリコーン (粘度10万cSt)	1.0
ジメチルシリコーン (粘度50cSt)	1.0
ジグリセリンイソパルミチン酸エステルセバシン酸縮合物	1.0
グリシン	0.7
セタノール	1.5
ベヘニルアルコール	0.2
オレイルアルコール	0.3
オレイン酸	0.2
イソステアリン酸	0.2
トリメチルグリシン	0.2
アルギニン	0.3
システイン	0.3
モノステアリン酸グリセリル	0.1
モノラウリン酸ソルビタン	0.1
リン酸	適量
パラオキシ安息香酸メチル	適量
パラオキシ安息香酸プロピル	適量
香料 A	適量
精製水	残部
合計	100

【0054】pH3.4

粒子径0.5~5 $\mu$ m

粘度4500cP/25℃

【0055】[実施例23] 下記のトリートメントを常  
法により製造した。

グルコン酸銅	0.5 質量%
4-グアニジノブチルラウリルアミド	1.5

N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエステル	0.5
ジメチルシリコーン (粘度10万cSt)	1.0
ジメチルシリコーン (粘度30cSt)	1.5
ジグリセリンイソパルミチン酸エステルセバシン酸縮合物	1.5
ジグリセリンイソステアリン酸エステルセバシン酸縮合物	0.7
セタノール	1.5
ベヘニルアルコール	3.0
ステアリルアルコール	2.0
インステアリン酸	0.2
グリセリン	3.0
プロピレングリコール	5.0
モノステアリン酸グリセリル	0.1
モノラウリン酸ソルビタン	0.1
ポリエチレングリコール (平均分子量90万)	0.4
リン酸	適量
パラオキシ安息香酸メチル	適量
パラオキシ安息香酸プロピル	適量
香料B	適量
精製水	残部
合計	100

【0056】 pH3.8

粒子径1~5 $\mu$ m

粘度130cp/25℃

【0057】

調合香料A	
イランイラン油	3%
レモン油	5
スウィートオレンジ油	10
ラベンダー油	6
ネロリ油	2
ローズベース	5
ローズオキサイド	0.1
ジャスミンベース	3
リリアール	5
グリーンベース	2
アチグレン油	3
ミュゲベース	1
ヘディオン	8
ベルトフィックス	3
サンダルウッド油	1
アブソリュート オークモス	1
シス-3-ヘキセニル サリシレート	5
ヘキシルシンナミックアルデヒド	5.9
ベンジルアセテート	1
ベンジルベンゾエート	1
ベンジルサリシレート	3
ペンタリド	1
カーネーションベース	1
カシメラン	3
メチルヨノン	3
ネオベルガメート	3
ゲラニル ニトリル	1

アルデヒド C-9 10% DPG溶液	3
アルデヒド C-10 10% DPG溶液	1
アルデヒド C-12 MNA 10% DPG溶液	2
ヘリオトロピン	1
ジプロピレングリコール	7
計	100.0%

## 【0058】

調合香料B	
レモン油	5%
ライム油	2
オレンジ油	10
ベルガモット油	1
グレープフルーツ油	2
ローズ油	1
ジャスミン油	0.4
ラベンダー油	0.2
ラバンジン油	0.1
アチグレン油	0.1
ネロリ油	0.2
イランイラン油	3
アブソリュート バニラ	1
アブソリュート オークモス	1
サンダルウッド油	1
グリーンベース	1
フルーティベース	5
アンバーベース	1
リナロール	2
リナルアセテート	10
1-メントール	5
ヘディオン	3
ガラクソリド	5
トナリド	5
ベルトフィックス	3
イソ E スーパー	1
ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
アルデヒド C-8 10% DPG溶液	5
アルデヒド C-10 10% DPG溶液	2
アルデヒド C-12 MNA 10% DPG溶液	5
ジプロピレングリコール	14
計	100.0%

---

フロントページの続き

(72)発明者 三田村 謙嗣  
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AA112 AA122 AB352 AC012  
AC022 AC072 AC132 AC152  
AC182 AC212 AC252 AC301  
AC302 AC352 AC392 AC432  
AC442 AC472 AC482 AC532  
AC562 AC582 AC612 AC642  
AC692 AC712 AC742 AC792  
AC812 AC852 AD042 AD072  
AD092 AD132 AD152 AD162  
AD202 AD282 AD322 AD412  
AD492 BB06 BB41 CC33  
CC38 DD08 DD31 DD41 EE28